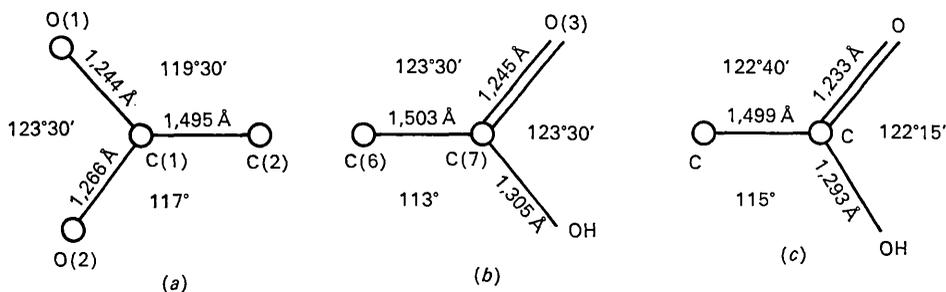
Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe  $Oy$ .

Fig. 3. Groupements carboxyliques: (a) et (b) pour l'acide pimélique, (c) dans les acides pairs. (Ces valeurs correspondent aux moyennes des valeurs trouvées pour les acides adipique, subérique, sébacique et dodécaneodioïque.)

On peut remarquer que cette direction transversale au plan de la chaîne est celle qui altère le moins les angles de valence et les longueurs de liaisons.

#### References

CAMY, G., HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 6383.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.

DUPRÉ LA TOUR, F. (1932). *Ann. Phys.* **18**, 199.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 1551.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 693.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 753.  
HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.  
KAY, M. I. & KATZ, L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 289.  
SINTÈS, A., HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 6105.

*Acta Cryst.* (1966). **21**, 34

## Struktur eines Phosphor(III,V)-Oxides aus der Mischkristallreihe ( $P_4O_8 - P_4O_7$ )

VON KARL-HEINZ JOST

*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, 1199 Berlin, Rudower Chaussee, Deutschland*

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

The monoclinic crystals of this type of phosphorus(III,V) oxides are mixed crystals of the two molecules  $P_4O_8$  and  $P_4O_7$ . These molecules differ from the usual  $P_4O_{10}$  molecule by two and three missing terminal oxygen atoms. The geometry of the  $P_4O_8$  molecule is discussed in some detail and the structures of the molecular phosphorus oxides are compared.

Von Heinz (1965) wurden P(III,V)-Oxide mit stöchiometrischen Zusammensetzungen von  $P_4O_{9,0}$  bis  $P_4O_{7,7}$  dargestellt. Sie gehören zwei kristallinen Formen an, die verschiedene Debye-Aufnahmen geben. Die erste, das  $\alpha$ -Oxid, umfasst den Bereich  $P_4O_{9,0} - P_4O_{8,1}$ , währ-

end die zweite, das  $\beta$ -Oxid, von  $P_4O_{8,0}$  bis  $P_4O_{7,7}$  reicht. Die Gitterkonstanten sind für jede der beiden Formen unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung, wie mit Debye-Aufnahmen nachgewiesen wurde (Heinz, 1965), während sich die Dichten

dementsprechend ändern. Die chemische Strukturklärung erwies sich als sehr mühevoll, so dass auch eine röntgenographische Strukturbestimmung, – zunächst des  $\alpha$ -Oxides – durchgeführt wurde. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem  $\beta$ -Oxid.

Aus der Untersuchung der Hydrolysenprodukte (Heinz, 1965), der Strukturbestimmung des  $\alpha$ -Oxides (Jost, 1964) und der vorliegenden Untersuchung des  $\beta$ -Oxides ergibt sich, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxid Mischkristalle aus  $P_4O_9$ - und  $P_4O_8$ - beziehungsweise aus  $P_4O_8$ - und  $P_4O_7$ -Molekülen sind. Daher kann das (P:O)-Verhältnis variieren. Die Moleküle  $P_4O_9$ ,  $P_4O_8$  und  $P_4O_7$  enthalten alle das gleiche Grundgerüst wie das  $P_4O_{10}$ -Molekül (de Decker & MacGillavry, 1941), das heisst ein Tetraeder aus P-Atomen, die über Sauerstoffbrücken verbunden sind. Es fehlen aber diesen Molekülen im Vergleich zum  $P_4O_{10}$  ein bzw. zwei bzw. drei Terminal-Sauerstoffe.

### Kristallbau, Aufnahmen

Zur vorliegenden Strukturbestimmung diente ein Kristall eines von D. Heinz dargestellten Präparates der Zusammensetzung  $P_4O_{7,9}$ . Die farblosen Kristalle sind sehr hygroskopisch. Sie wurden in mit  $P_4O_{10}$  getrockneter Atmosphäre präpariert und in Markröhrchen eingeschmolzen.

Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle des  $\beta$ -P(III,V)-Oxides sind

$$\begin{aligned} a &= 9,66 \pm 0,04 \text{ \AA} & \beta &= 96,8^\circ \pm 0,3^\circ \\ b &= 10,10 \pm 0,04 \\ c &= 6,93 \pm 0,03 \end{aligned}$$

Dichte exp.:  $2,45 \text{ g.cm}^{-3}$

theor.:  $2,47 \text{ g.cm}^{-3}$  mit 4  $P_4O_{7,9}$  pro Zelle.

Auslöschungen und Symmetrie der Intensitäten führen zu den Raumgruppen  $Cc$  oder  $C2/c$ . Die Intensitätsverteilung der Reflexe lässt keine klare Entscheidung zwischen den beiden Raumgruppen zu. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist mit  $C2/c$  verträglich.

Die  $F_o$ -Werte der Tabelle 2 stammen alle vom gleichen Kristall, von dem integrierte Weissenberg-Aufnahmen der Reflexe  $hk0$  und  $hk1$  mit Cu-Strahlung und eine nicht integrierte Precession-Aufnahme der Reflexe  $h0l$  mit Mo-Strahlung gemacht wurden. Die Kristalle bestehen stets aus mehreren parallel (001) verwachsenen Individuen. Die Orientierungen der Hauptanteile gehen durch Drehung um  $z$  um  $180^\circ$  auseinander hervor, so dass die  $hk0$ -Aufnahme durch die Verwachsungen wenig gestört ist. Bei der Auswertung der  $h0l$ - und vor allem der  $hk1$ -Aufnahme ergeben sich jedoch zum Teil durch die Verwachsungen grosse Schwierigkeiten und es kann nicht bei allen Reflexen mit Sicherheit gesagt werden, ob die gemessenen Werte tatsächlich von dem für die Auswertung gewählten Teilindividuum des Kristalls stammen. Vermutlich sind

die in Tabelle 2 mit einem Stern gekennzeichneten Messwerte nicht verwendbar, da sie wahrscheinlich zu einem anderen Teilindividuum des Kristalls gehören.

Die Intensitäten aus den Cu-Aufnahmen wurden näherungsweise für Zylinderform auf Absorption korrigiert ( $\mu R = 1,5$ ).

### Strukturbestimmung

Die Dimensionen der Elementarzelle (siehe unten) und die Intensitätsverteilung der  $hk0$ -Reflexe liessen zunächst eine grössere Ähnlichkeit der Strukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -P(III,V)-Oxid erwarten, als dann gefunden wurde. Aus  $P(u,v)$ ,  $P_1^{\cos}(u,v)$ ,  $P_1^{\sin}(u,v)$  und  $P(u,w)$  wurde die Struktur mit Hilfe von Minimumfunktionen bestimmt und nach Berechnung der Gesamt- und verallgemeinerten Projektionen  $\varrho(x,y)$ ,  $\varrho_1^{\cos}(x,y)$ ,  $\varrho_1^{\sin}(x,y)$  und  $\varrho(x,z)$  über Differenz-Elektronendichten  $\varrho_o(x,y) - \varrho_c(x,y)$  und  $\varrho_o(x,z) - \varrho_c(x,z)$  verfeinert.

Die  $F_c$ -Werte in Tabelle 2 sind mit den Daten aus Tabelle 1 berechnet, also mit isotropen Temperaturfaktoren. Die  $R$ -Faktoren betragen

$$R(hk0) = 0,12, \quad R(hk1) = 0,20, \quad R(h0l) = 0,17.$$

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B (\text{\AA}^2)$
P(1)	0,040	0,315	0,052	2,6
P(2)	0,141	0,116	0,325	
O(1)	0,000	0,379	0,250	2,9
O(2)	0,000	0,040	0,250	
O(3)	0,088	0,206	0,488	
O(4)	0,157	0,211	0,149	
O(5)	0,254	0,032	0,383	

Nichtbeobachtete Reflexe wurden mit  $\frac{1}{3}J_{\min}$  angesetzt.  $|F_o(204)|$  und  $|F_o(602)|$  sind vermutlich infolge Extinktion zu klein. Der grosse Wert von  $R(hk1)$  dürfte auf den unsicheren  $F_o(hk1)$  beruhen (siehe oben und Tabelle 2).

Koordinatenfehler anzugeben hat wenig Sinn, da zumindest bei den  $h0l$ - und  $hk1$ -Reflexen, wie bereits erwähnt, nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die gemessenen  $F_o$  alle vom gleichen Teilindividuum stammen.

### Ergebnisse

Auf Fig. 1 und 2 sind Projektionen der Struktur auf die  $(x,y)$ - und  $(x,z)$ -Ebene dargestellt. Die Verteilung der kurzen Atomabstände beweist, dass das  $\beta$ -P(III,V)-Oxid aus Molekülen aufgebaut ist. Im Fall des untersuchten Kristalls handelt es sich auf Grund des P:O-Verhältnisses praktisch nur um  $P_4O_8$ -Moleküle, von denen eines in Fig. 3 genauer gezeigt ist. Wie schon gesagt, ist anzunehmen, dass bei geringerem Sauerstoffgehalt als in  $P_4O_8$  statistisch ein Teil der  $P_4O_8$ -Moleküle durch  $P_4O_7$ -Moleküle ersetzt ist. Dieser Schluss ist allerdings nur aus der Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte zu ziehen. Mit dem röntgeno-

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Die mit einem Stern versehenen  $F_0$ -Werte der Schicht ( $hk1$ ) gehören wahrscheinlich zu Reflexen eines anders orientierten Teils des untersuchten Kristalls (s. Text).

h	k	$F_0$	$F_c$	h	k	$F_0$	$F_c$	h	k	$F_0$	$F_c$	h	k	$F_0$	$F_c$
1	0	0	7	9	10	10	10	8	4	18	-14	6	10	22	-21
2	0	53	52	10	0	23	32	10	10	11	-2	11	22	-2	29
3	0	25	24	11	0	18	10	10	10	5	11	-10	8	-8	-26
4	0	25	24	12	0	15	-14	10	10	11	-10	11	21	-26	6
5	0	25	24	13	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
6	0	25	24	14	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
7	0	25	24	15	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
8	0	25	24	16	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
9	0	25	24	17	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
10	0	25	24	18	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
11	0	25	24	19	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
12	0	25	24	20	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
13	0	25	24	21	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
14	0	25	24	22	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
15	0	25	24	23	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
16	0	25	24	24	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
17	0	25	24	25	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
18	0	25	24	26	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
19	0	25	24	27	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
20	0	25	24	28	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
21	0	25	24	29	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
22	0	25	24	30	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
23	0	25	24	31	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
24	0	25	24	32	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
25	0	25	24	33	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
26	0	25	24	34	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
27	0	25	24	35	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
28	0	25	24	36	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
29	0	25	24	37	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
30	0	25	24	38	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
31	0	25	24	39	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
32	0	25	24	40	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
33	0	25	24	41	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
34	0	25	24	42	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
35	0	25	24	43	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
36	0	25	24	44	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
37	0	25	24	45	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
38	0	25	24	46	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
39	0	25	24	47	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
40	0	25	24	48	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
41	0	25	24	49	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
42	0	25	24	50	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
43	0	25	24	51	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
44	0	25	24	52	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
45	0	25	24	53	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
46	0	25	24	54	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
47	0	25	24	55	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
48	0	25	24	56	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
49	0	25	24	57	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
50	0	25	24	58	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
51	0	25	24	59	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
52	0	25	24	60	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
53	0	25	24	61	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
54	0	25	24	62	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
55	0	25	24	63	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
56	0	25	24	64	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
57	0	25	24	65	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
58	0	25	24	66	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
59	0	25	24	67	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
60	0	25	24	68	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
61	0	25	24	69	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
62	0	25	24	70	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
63	0	25	24	71	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
64	0	25	24	72	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
65	0	25	24	73	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
66	0	25	24	74	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
67	0	25	24	75	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
68	0	25	24	76	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
69	0	25	24	77	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
70	0	25	24	78	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
71	0	25	24	79	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
72	0	25	24	80	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
73	0	25	24	81	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
74	0	25	24	82	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
75	0	25	24	83	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
76	0	25	24	84	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
77	0	25	24	85	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
78	0	25	24	86	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
79	0	25	24	87	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
80	0	25	24	88	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
81	0	25	24	89	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
82	0	25	24	90	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
83	0	25	24	91	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
84	0	25	24	92	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
85	0	25	24	93	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
86	0	25	24	94	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
87	0	25	24	95	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
88	0	25	24	96	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
89	0	25	24	97	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
90	0	25	24	98	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
91	0	25	24	99	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9
92	0	25	24	100	0	11	18	-2	10	10	5	11	8	-8	-9

graphischen Befund wäre auch der Einbau geringer Mengen von  $P_4O_6$ -Molekülen verträglich. Vielleicht ist der etwas grössere Temperaturfaktor von O(5) (Tabelle 1) ein Hinweis auf den Mangel an Sauerstoff in dieser Position.

Dass die Struktur trotz des Ersatzes eines Teiles der  $P_4O_8$ - durch  $P_4O_7$ -Moleküle noch stabil bleibt, ist auf den relativ hohen Anteil der Brückensauerstoffatome und dreiwertigen Phosphoratome an den kürzesten zwischenmolekularen Abständen zurückzuführen (Fig. 2), so dass die Struktur noch stabil bleibt, auch wenn bei einem Teil der Moleküle ein Terminal-Sauerstoff fehlt.

Soweit sind die Verhältnisse ähnlich wie beim  $\alpha$ -P(III,V)-Oxid. Nur bedeutet beim  $\beta$ -Oxid der Ersatz von  $P_4O_8$ - durch  $P_4O_7$ -Moleküle den Verlust der Hälfte der Terminalsauerstoffe, während beim  $\alpha$ -Oxid der Ersatz von  $P_4O_9$ - durch  $P_4O_8$ -Moleküle nur den Verlust eines Drittels der Terminalsauerstoffe bedeutet. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, dass der Existenzbereich des  $\beta$ -Oxides nicht so weit an die denkbare untere Grenze des Sauerstoffgehaltes – also  $P_4O_7$  – heran-

reicht, wie der des  $\alpha$ -Oxides an  $P_4O_8$ . Tatsächlich wurde beim  $\alpha$ -Oxid als untere Grenze  $P_4O_{8,1}$  und beim  $\beta$ -Oxid  $P_4O_{7,7}$  (D. Heinz, priv. Mitteilung) gefunden. Allerdings ist es möglich, dass weitere Versuche auch noch  $\beta$ -Oxide mit etwas geringerem Sauerstoffgehalt bringen können. – Diese Betrachtungen scheinen im Widerspruch dazu zu stehen, dass es keine Mischkristalle aus  $P_4O_9$ - und  $P_4O_{10}$ -Molekülen gibt (Oxide in diesem Bereich sind Mischungen aus Kristallen des molekularen  $P_4O_{10}$  und aus  $\alpha$ -P(III,V)-Oxid-Kristallen), denn der Ersatz von  $P_4O_{10}$  durch  $P_4O_9$  bedeutet ja nur den Verlust eines Viertels der Terminalsauerstoffe. Man muss aber bedenken, dass sich die Kristalle des molekularen  $P_4O_{10}$  und des  $\alpha$ -Oxids unter anderem in der Anordnung der Moleküle auf den 3-zähligen Achsen unterscheiden: Beim  $P_4O_{10}$  kehren sich Moleküle, die in Richtung der 3-zähligen Achsen aufeinanderfolgen stets Spitze und Basis ihrer  $P_4$ -Tetraeder zu, beim  $P_4O_9$  dagegen abwechselnd Spitze-Spitze und Basis-Basis. Die Strukturen sind also so verschieden, dass sie sich nicht in ihrer Fähigkeit zur Mischkristallbildung vergleichen lassen.

In Tabelle 3 sind die Mittelwerte der im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxid gefundenen Atomabstände und Valenzwinkel verglichen.

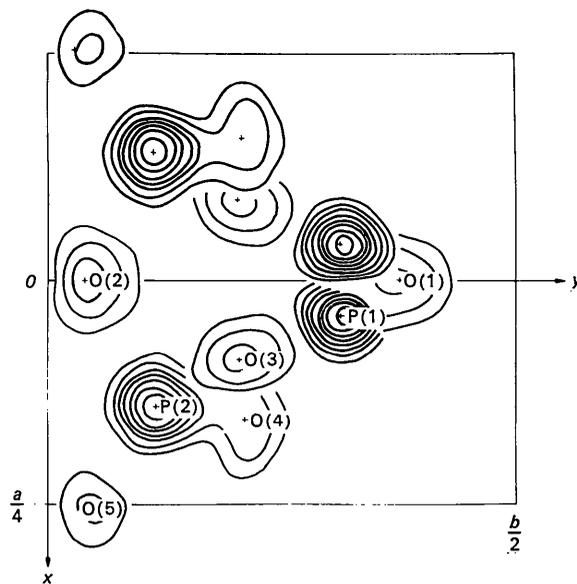


Fig. 1. Projektion der Struktur auf die  $(x, y)$ -Ebene, zusammengezeichnet aus  $q_1^{\cos}(x, y)$  und  $q_1^{\sin}(x, y)$ . Äquidistante Linien; positive und negative Linien nicht unterschieden. Die in Tabelle 2 gekennzeichneten fraglichen Reflexe  $hk1$  wurden in den Fourier-Synthesen weggelassen.

Tabelle 3. Mittelwerte der Atomabstände ( $\text{\AA}$ ) und Valenzwinkel in Phosphor(III,V)-oxiden

Substanz	PV=0	PV-O-(PV)	PV-O-(P <sup>III</sup> )	P <sup>III</sup> -O-(PV)	P <sup>III</sup> -O-(P <sup>III</sup> )
$\alpha$ -Oxid	1,44	1,59	1,60	1,66	—
$\beta$ -Oxid	1,40	1,60	1,58	1,64	1,61
Substanz	*OPVO	*OP <sup>III</sup> O	*P <sup>V</sup> OP <sup>V</sup>	*P <sup>V</sup> OP <sup>III</sup>	*P <sup>III</sup> OP <sup>III</sup>
$\alpha$ -Oxid	109°	98°	124°	126°	—
$\beta$ -Oxid	109°	98°	122°	125°	132°

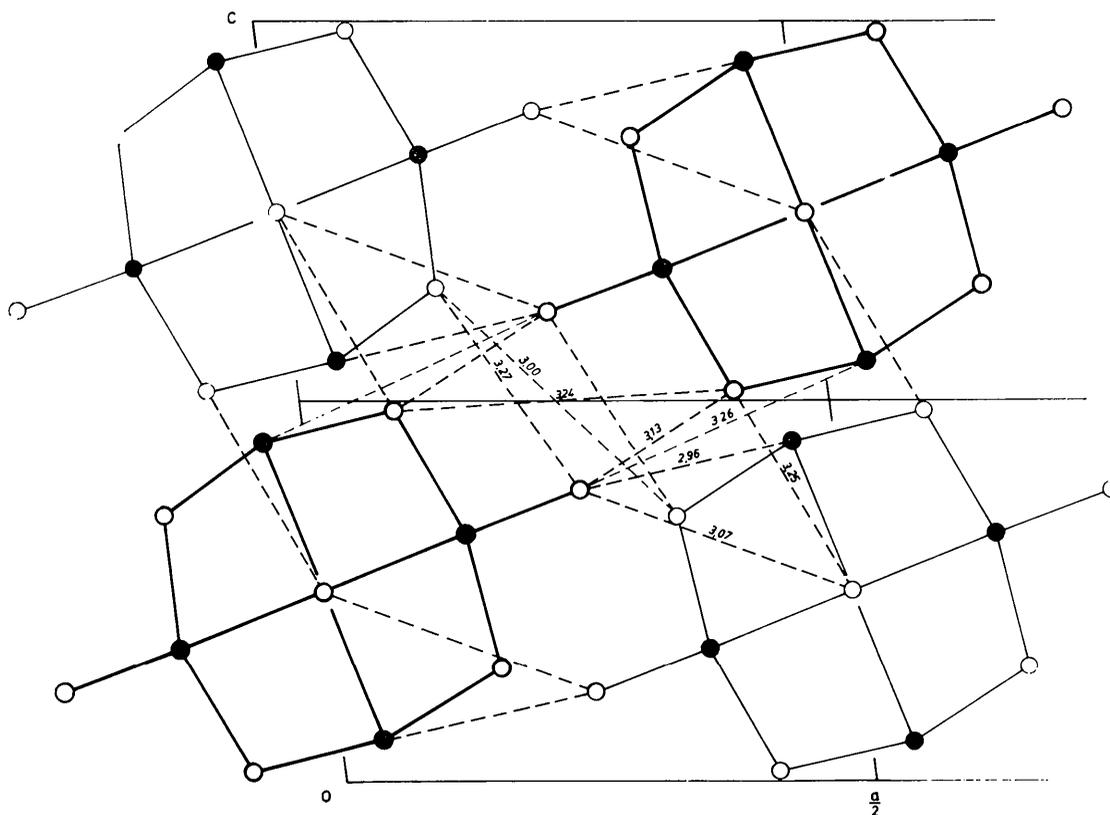


Fig. 2. Projektion der Struktur auf die  $(x,z)$ -Ebene. Zwischenmolekulare Abstände unter  $3,30 \text{ \AA}$  sind eingetragen. Dick gezeichnete Moleküle: Schwerpunkt in  $y = \frac{1}{4}$ , dünn gezeichnete in  $y = \frac{3}{4}$ . ● = P, ○ = O. In der Mitte des projizierten Moleküls liegen 2 Sauerstoffe übereinander.

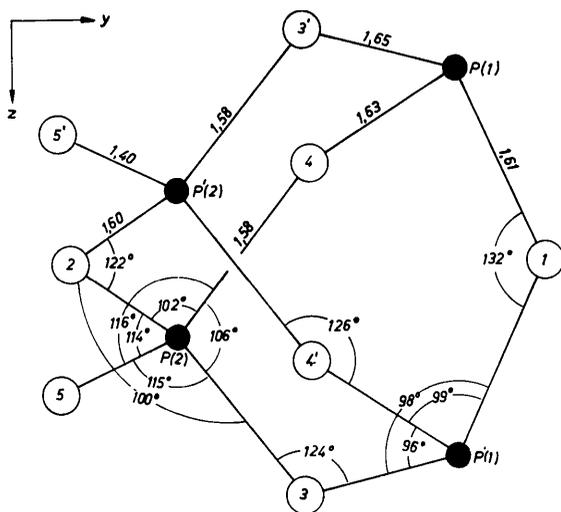


Fig. 3.  $\text{P}_4\text{O}_8$ -Molekül  $[(y, z)$ -Projektion des  $\beta$ -P(III, V)-Oxids]. Abstände in  $\text{\AA}$ . Bezeichnung der Atome nach Tabelle 1.

Die Gitterkonstanten des monoklin aufgestellten  $\alpha$ -Oxides und des  $\beta$ -Oxids sind sehr ähnlich. Mit einer Genauigkeit von einigen  $1/100 \text{ \AA}$  gilt

$$\begin{aligned} a_\alpha &= a_\beta \\ b_\alpha &= b_\beta \\ c_\alpha &= 2c_\beta \quad \text{alle Winkel nahe } 90^\circ \end{aligned}$$

Auch die Intensitäten der  $hk0$ -Reflexe sind zum Teil ähnlich. Trotzdem weichen die Strukturen der beiden Oxide nicht nur infolge des verschiedenen Gehaltes an Terminal-Sauerstoff voneinander ab. Das  $\text{P}_4$ -Tetraedergestützte Gerüst der Moleküle nimmt relativ zu den Achsen eine verschiedene Lage ein, wie man z.B. an der  $(y,z)$ -Projektion sieht: Beim  $\alpha$ -Oxid liegt eine 3-zählige Achse des  $\text{P}_4$ -Tetraeders in dieser Projektion, beim  $\beta$ -Oxid keine der 3-zähligen Achsen des  $\text{P}_4$ -Tetraeders.

Die Untersuchungen an den P(III,V)-Oxiden wurden von Herrn Prof. E.Thilo angeregt. Für ihre Unterstützung bei diesen Arbeiten danke ich Frau I.Rau und Frau R.Krätschmar. Die Rechnungen wurden nach Programmen von S.Bähr zum Teil am ZRA 1 des Instituts für angewandte Mathematik und Mechanik der DAW ausgeführt.

**Literatur**

HEINZ, D. (1965). *Z. anorg. allg. Chem.* **336**, 137.  
 JOST, K. H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1593.  
 DECKER, H. C. J. DE & MACGILLAVRY, C. H. (1941). *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **60**, 153.